

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117208

(P2000-117208A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 8 B 3/12		B 0 8 B 3/12	3 B 2 0 1
H 0 1 L 21/304	6 4 2	H 0 1 L 21/304	6 4 2 E
	6 4 7		6 4 7 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-291027

(22) 出願日 平成10年10月13日 (1998.10.13)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 森田 博志

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72) 発明者 井田 純一

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

Fターム (参考) 3B201 AA03 AB01 AB34 BB21 BB83  
BB92 BB93 BB96 CC01

(54) 【発明の名称】 電子材料の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】電子材料、特にシリコン基板等の電子材料の表面の金属、有機物、微粒子汚染を除去し、しかも、洗浄工程における基板表面の原子オーダーでのラフネスの増加を押さえることができる簡便な洗浄方法を提供する。

【解決手段】電子材料を酸化性の洗浄液で洗浄した後に、超音波振動を付与しつつ、還元性の洗浄液で洗浄することを特徴とする電子材料の洗浄方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電子材料を酸化性の洗浄液で洗浄した後に、超音波振動を付与しつつ、還元性の洗浄液で洗浄することを特徴とする電子材料の洗浄方法。

【請求項2】電子材料が、半導体用ベアシリコン基板である請求項1記載の電子材料の洗浄方法。

【請求項3】酸化性の洗浄液が、オゾン水又はオゾン水に酸もしくはアルカリ薬剤を添加した液である請求項1記載の電子材料の洗浄方法。

【請求項4】酸化性の洗浄液が、酸素水又は酸素水に酸もしくはアルカリ薬剤を添加した液である請求項1記載の電子材料の洗浄方法。

【請求項5】酸化性の洗浄液が、過酸化水素を含有する液である請求項1記載の電子材料の洗浄方法。

【請求項6】還元性の洗浄液が、水素水又は水素水に酸もしくはアルカリ薬剤を添加した液である請求項1記載の電子材料の洗浄方法。

【請求項7】超音波振動が400KHz～3MHzの周波数である請求項1記載の電子材料の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料の洗浄方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体用シリコン基板などの電子材料を扱う産業において行われるウェット洗浄において、基板の表面荒れを生ずることなく、表面に付着した微粒子などの汚染を効果的に除去することができる電子材料の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などは、従来、RCA洗浄と呼ばれる過酸化水素をベースとする濃厚薬液（硫酸+過酸化水素水、塩酸+過酸化水素水+水、アンモニア+過酸化水素水+水）を用いた高温洗浄により清浄化されていた。ところが、環境保全、省資源の観点から、近年ウェット洗浄工程が見直される状況になった。このような状況の下、本発明者らは、既に、オゾン水等の酸化性の洗浄液による、主に金属汚染、有機物汚染の除去を目的とした洗浄と、水素水等の還元性洗浄液による、主に微粒子除去を目的とした洗浄方法を提案している。これらの二つの方法は、もちろん単独でも十分な洗浄効果を発揮するが、これらを組み合わせることによる相乗効果の発現に関しては、これまで十分に検討されていなかった。特に、本発明者らは、還元性洗浄液による基板の洗浄に超音波を併用すると、極めて高い微粒子除去効果が得られることを見いだしたが、酸化膜を除去したベアシリコン表面に対して、超音波強度と洗浄時間が適当でない場合、例えば、大きい超音波を付与した還元性洗浄水による洗浄を長時間にわたって行くと、基板表面のラフネスが増加する欠点がある。実際のシリコン基板の表面洗浄においては、不純物の完全な洗浄除去とともに重要なことは、シリコン表

面もしくはシリコン/シリコン酸化膜界面のラフネスを原子オーダーの尺度で低く押さえることである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電子材料、特にシリコン基板等の電子材料の表面の金属、有機物、微粒子汚染を除去し、しかも、洗浄工程における基板表面の原子オーダーでのラフネスの増加を押さえることができる簡便な洗浄方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の還元性洗浄液による超音波洗浄において、超音波洗浄が強すぎたり又は長すぎたりして基板表面のラフネスが増加し、シリコン基板の品質を低下させることを防止するために、洗浄前にシリコン基板の表面が酸化されていれば、シリコン基板の機能上から重要な役割を果たすシリコン/シリコン酸化膜の界面は損なわれることがないことを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、次の各項の発明よりなる。

(1) 電子材料を酸化性の洗浄液で洗浄した後に、超音波振動を付与しつつ、還元性の洗浄液で洗浄することを特徴とする電子材料の洗浄方法。

(2) 電子材料が、半導体用ベアシリコン基板である第(1)項記載の電子材料の洗浄方法。

(3) 酸化性の洗浄液が、オゾン水又はオゾン水に酸もしくはアルカリ薬剤を添加した液である第(1)項記載の電子材料の洗浄方法。

(4) 酸化性の洗浄液が、酸素水又は酸素水に酸もしくはアルカリ薬剤を添加した液である第(1)項記載の電子材料の洗浄方法。

(5) 酸化性の洗浄液が、過酸化水素を含有する液である第(1)項記載の電子材料の洗浄方法。

(6) 還元性の洗浄液が、水素水又は水素水に酸もしくはアルカリ薬剤を添加した液である第(1)項記載の電子材料の洗浄方法。

(7) 超音波振動が400KHz～3MHzの周波数である第(1)項記載の電子材料の洗浄方法。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、電子材料を酸化性の洗浄液で洗浄した後に、超音波振動を付与しつつ、還元性の洗浄液で洗浄する洗浄方法であり、酸化性洗浄液による洗浄工程後に、直接または、超純水リンス工程を介して、還元性の洗浄液による超音波振動下の洗浄工程を行うものである。本発明洗浄方法は、特に、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板等の表面のラフネスの精度が厳密に要求される電子材料に適用することができる。特に、本発明に用いる半導体用シリコン基板は、表面に酸化膜を有する親水面仕上げ又は酸化膜のない疎水面仕上げのいずれも使用することができるが、本発明の洗浄

方法は半導体用ベアシリコン基板に特に適した洗浄方法であり、基板表面の荒れ発生を抑制することができる。本発明は最初に酸化性の洗浄液による処理が行われるので、超音波振動下の還元性の洗浄液による洗浄工程の前に、シリコン基板の表面が酸化されている。そのため、シリコン/シリコン酸化膜の界面は後者の洗浄工程で損なわれることがなく、洗浄処理後の電子材料（シリコン基板）表面のラフネスが増加することはない。

【0006】本発明の酸化性の洗浄液は、酸化性物質を溶解した水溶液である。本発明に酸化性の洗浄液に使用する酸化性物質には特に制限はなく、例えば、過酸化水素（ $H_2O_2$ ）、オゾン（ $O_3$ ）、酸素（ $O_2$ ）などの酸化性物質、次亜塩素酸ナトリウム（ $NaClO$ ）、次亜塩素酸カルシウムなどの次亜塩素酸塩、亜塩素酸ナトリウム（ $NaClO_2$ ）、亜塩素酸カリウムなどの亜塩素酸塩、塩素酸ナトリウム（ $NaClO_3$ ）、塩素酸アンモニウムなどの塩素酸塩などを挙げることができる。これらの酸化性物質は、1種を単独で使用する事ができ、あるいは2種以上を組み合わせる使用することもできる。これらの中で、過酸化水素とオゾンは比較的取り扱いが容易であり、低濃度の溶解量で高い洗浄効果を発揮し、洗浄後のリンスに対する負荷が小さいので、特に好適に使用することができる。前者の過酸化水素を用いる場合、洗浄水中の過酸化水素の濃度は、200mg/リットル以上であることが好ましく、1,000mg/リットル以上であることがより好ましい。また、後者のオゾンを用いる場合、洗浄水中のオゾンの濃度は、0.1mg/リットル以上であることが好ましく、1mg/リットル以上であることがより好ましい。また、これらの酸化性物質に、酸もしくはアルカリ等の薬剤を添加した液を使用することができる。特に、オゾン水に酸、アルカリ等の薬剤を添加した液又は酸素水に酸もしくはアルカリ等の薬剤を添加した液が好適に使用することができる。

【0007】本発明に使用する還元性の洗浄液は、水に還元性物質を溶解したものであり、ここに用いる還元性物質には特に制限はなく、例えば、水素ガスなどの還元性気体、次亜硫酸ナトリウム（ $Na_2S_2O_4$ ）、次亜硫酸アンモニウムなどの次亜硫酸塩、亜硫酸ナトリウム（ $Na_2SO_3$ ）、亜硫酸アンモニウムなどの亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム（ $NaHSO_3$ ）、亜硫酸水素アンモニウムなどの亜硫酸水素塩、亜硝酸ナトリウム（ $NaNO_2$ ）、亜硝酸アンモニウムなどの亜硝酸塩、ヒドラジン、硫化水素などの無機還元性物質、ギ酸、アルデヒドなどの有機還元性物質などを挙げることができる。これらの還元性物質は、1種を単独で使用する事ができ、あるいは2種以上を組み合わせる使用することもできる。これらの中で、水素ガスを溶解した水素水は、低濃度の溶解量で高い洗浄効果を発揮し、洗浄後のリンスに対する負荷が小さいので、特に好適に使用することができる。本発明の電子材料用洗浄液中の水素ガスの濃度

は、0.7mg/リットル以上であることが好ましく、1mg/リットル以上であることがより好ましい。本発明に使用する還元性の洗浄液は、上記還元性物質を溶解した水溶液に酸、アルカリ等の薬剤を添加することができる。本発明において、還元性物質と酸化性物質を溶解する水の純度は、被洗浄物に要求される表面清浄度に応じて選択することができる。すなわち、被洗浄物の表面清浄度の要求レベルに比して、実質的に汚染されていない純度を有する水に、還元性物質又は酸化性物質を溶解して本発明の各洗浄工程の洗浄水を調製し、この洗浄水を被洗浄物と接触させて被洗浄物表面の汚染除去工程に使用する。したがって、被洗浄物が特に厳密な清浄度を必要としない簡易な部材などである場合には、工業用の還元性物質と酸化性物質を水道水などに溶解した電子材料用洗浄水とすることができる。

【0008】しかし、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板、その他精密電子部品などの電子材料の表面を洗浄する場合には、十分な高純度を有する超純水に高純度の還元性物質及び高純度の酸化性物質を溶解することが好ましい。超純水は、25℃における電気抵抗率が18MΩ・cm以上であり、有機体炭素が10μg/リットル以下であり、微粒子が10,000個/リットル以下であることが好ましい。さらに、必要に応じて、電子材料用洗浄水中の極微細な異物をフィルターにより除去することもできる。本発明の還元性洗浄液による洗浄工程では、洗浄を迅速に促進するために還元性の洗浄液に超音波を照射する。超音波振動は電子材料表面に損傷を与えない点で優れた洗浄補助手段である。本発明における還元性洗浄液に超音波を照射する方法は、特に制限はなく、例えば、バッチ洗浄においては、電子材料用洗浄水を貯留した槽に超音波の振動を伝達することができる。また、スピン洗浄においては、流しかける電子材料用洗浄水のノズル部において、超音波の振動を伝達することができる。本発明超音波洗浄工程に照射する超音波の周波数は、20KHz～3MHzであることが好ましく、400KHz～3MHzであることがより好ましい。超音波の周波数が20KHz未満であると、微粒子で汚染された電子材料からの微粒子の除去が不十分となるおそれがある。また、3MHzを越えても周波数の向上に見合う効果の向上が見られない。上述のような酸化性洗浄液の処理により、電子材料表面の汚染物質のうち、有機物や金属による汚染物を除去することができ、また、材料表面に酸化膜を形成する。これに続く還元性洗浄水の洗浄により、電子材料表面に付着した微粒子を除去することができ、酸化性洗浄水、還元性洗浄水による一連の洗浄工程により有機物、金属、微粒子などのすべての汚染物を除去できる。特に、ベアシリコンに付着した微粒子を除去する場合、従来の洗浄方法のように、直接、還元性の洗浄液で洗浄するのではなく、予め酸化性の液で処理した後、還元性の洗浄液ですると、原材

料のベアシリコンと比較して洗浄後のシリコン基板の表面のラフネスを増加させることはない。従って、フッ酸系薬品例えば、希フッ酸洗浄液（DHF）による洗浄処理、バッファードフッ酸（希フッ酸とフッ化アンモニウム）による洗浄又は無水フッ酸ガスによるドライ処理等によって酸化膜を有するシリコンをベアシリコン基板にする前段の洗浄工程がある場合には、その前段の洗浄工程に続いて本発明の洗浄を行うのが良い。また、本発明の洗浄方法により洗浄したシリコンを酸化膜のない疎水面仕上げにすることが必要であれば、希フッ酸等のシリコン酸化膜溶解力を有する薬液による洗浄を行えば、原材料シリコンと同じ原子オーダーで測定して、低いラフネスを保持したシリコン表面を得ることができる。また、本発明洗浄方法において、酸化膜のある親水面仕上げが望まれる場合はそのまま使用することができる。また、上記の希フッ酸等で一旦酸化膜を溶解した後に改めてオゾン水等による酸化処理を施すことによって、原材料のシリコン表面のラフネスをそのまま反映したラフネスの低いシリコン酸化膜表面を得ることもできる。

#### 【0009】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。なお、ブランクテスト、実施例及び比較例において、洗浄効果は下記の方法により評価した。

##### （１）被洗浄物

直径６インチのベアシリコン基板を、直径１μm以下のアルミナ微粒子及び２価の銅イオンを含む超純水に３分間浸漬し、超純水でリンスして被洗浄物である汚染シリコン基板を調製した。この汚染シリコン基板は、微粒子 20,000～25,000個／基板１枚、銅付着量 1E+14 原子/cm<sup>2</sup>の汚染状態であった。

##### （２）洗浄操作

上記の汚染シリコン基板を 0.5% 希フッ酸で洗浄した後に、酸化性洗浄液として 5 ppm 濃度のオゾン水を用いて洗浄した後、周波数 1.6 MHz の超音波振動を発生するノズルによる超音波振動下で、1.2 ppm 濃度の水素水を用いて洗浄した。全ての洗浄は、回転速度 500 rpm のスピン洗浄によって行った。試験に用いた洗浄水量はすべて 0.8 リットル／分の条件で実施した。実施例及び比較例における各工程の処理時間は、下記の時間で行った。

希フッ酸（0.5%）処理工程 1 分間

オゾン水（5 ppm）処理工程 1 分間

水素水（1.2 ppm）処理工程 0.2 又は 2 分間

試験においては、水素水処理工程は、表面損傷への影響が出やすいように、通常の洗浄に要する所要時間より長い条件にした。各ステップ間および最終ステップ後に 10 秒間の超純水リンスを行った。試験の評価基準として、下記ブランクテストを行った。

ブランクテスト 1 オゾン水洗浄のみ

ブランクテスト 2 オゾン水洗浄＋希フッ酸処理

ブランクテスト 3 水素水洗浄（0.2 分間）

ブランクテスト 4 水素水洗浄（2 分間）

#### （３）評価

##### （３－１）微粒子除去率

レーザー散乱方式による基板上異物検査装置で微粒子を計測し、洗浄前後の微粒子数から微粒子除去率を求めた。

##### （３－２）銅除去率

全反射蛍光 X 線分析法により表面の銅濃度を測定し、洗浄前後の銅濃度から銅除去率を求めた。

##### （３－３）表面ラフネス（原子レベルの凹凸増加状態）

試料を 10 mm 角にカットし、その中央 5 μ 四方の範囲の最大高低差を AFM（原子間力顕微鏡）で測定した。無処理の標準ベアシリコンの値：23～25 nm に対し、洗浄処理後の値が、27 nm 以下のものを原子レベルにおいて、「凹凸増加なし」と判定し、27 nm を超えたものを「凹凸増加あり」と評価した。

#### 【0010】実施例 1

上記の被洗浄物のベアシリコン基板を、上記の 1 分間の希フッ酸処理工程及び、1 分間のオゾン水処理工程で処理した後に超音波振動下の 0.2 分間の水素水（1.2 ppm）処理工程によって洗浄した。得られた洗浄物を上記評価方法によって評価した。

#### 実施例 2

水素水処理工程の時間を 2 分間に変更した以外は実施例 1 と同一の条件で洗浄した。

#### 実施例 3

実施例 2 と同一の洗浄処理後のシリコン基板に、希フッ酸処理して、疎水面仕上げにしたものを評価した。

#### 実施例 4

実施例 3 と同一の洗浄処理及び希フッ酸処理により疎水面仕上げしたものをオゾン水処理して親水面仕上げにしたものを評価した。

#### 比較例 1

実施例 1 の洗浄工程の順序を変えて、1 分間の希フッ酸処理工程の後に、0.2 分間の水素水処理工程を行い、その後に 1 分間のオゾン水処理工程を行った。各処理工程の条件は実施例 1 と同一にした。

#### 比較例 2

実施例 2 の洗浄工程の順序を変えて、1 分間の希フッ酸処理工程の後に、2 分間の水素水処理工程を行い、その後に 1 分間のオゾン水処理工程を行った。各処理工程の条件は実施例 2 と同一にした。

#### 比較例 3

実施例 3 の洗浄工程の順序を変えて、1 分間の希フッ酸処理工程の後に、2 分間の水素水処理工程を行い、その後に 1 分間のオゾン水処理工程を行い、さらに希フッ酸処理を行った。各処理工程の条件は実施例 3 と同一にし

た。

#### 比較例 4

実施例 4 の洗浄工程の順序を変えて、1 分間の希フッ酸処理工程の後に、2 分間の水素水処理工程を行い、その後に 1 分間のオゾン水処理工程を行い、さらに希フッ酸処理とそれに続くオゾン水処理を行った。各処理工程の条件は実施例 4 と同一

にした。

上記のブランクテスト、実施例及び比較例の各処理条件に対するシリコン基板の洗浄仕上がり状態の評価をまとめて第 1 表に示す。

【0011】

【表 1】

	表面仕上がり	微粒子除去率(%)	銅除去率(%)	原子レベルの凹凸増加状態
ブランクテスト 1	親水性	10	99<	無し
ブランクテスト 2	疎水性	50	99<	無し
ブランクテスト 3	親水性	85	<10	無し
ブランクテスト 4	親水性	99	<10	無し
実施例 1	親水性	89	99<	無し
実施例 2	親水性	99	99<	無し
実施例 3	疎水性	99	99<	無し
実施例 4	親水性	99	99<	無し
比較例 1	親水性	84	99<	無し
比較例 2	親水性	99	99<	あり (32nm)
比較例 3	疎水性	99	99<	あり (33nm)
比較例 4	親水性	99	99<	あり (32nm)

【0012】この表の結果から、水素水による超音波洗浄に先立ち、酸化処理を行っておくことによって、基板表面の原子オーダーでのラフネスの増加防止が確保できることが分かる。

【0013】

【発明の効果】本発明洗浄方法は、金属、有機物、微粒子の高い洗浄効果に加え、原子オーダーでの低いラフネスを維持することができる。